

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **61279071 A**

(43) Date of publication of application: **09.12.86**

(51) Int. Cl.

**H01M 8/04**

(21) Application number: **60120489**

(22) Date of filing: **05.06.85**

(71) Applicant: **HITACHI LTD**

(72) Inventor:  
**MITSUGI KOICHI**  
**OKADA HIDEO**  
**IWASE YOSHIO**  
**TAKEUCHI MASAHITO**  
**TAMURA KOKI**

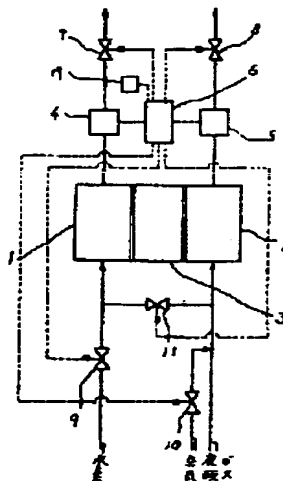
(54) **FUEL CELL**

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

(57) Abstract.

**PURPOSE:** To early detect gas crossover and quickly take a suitable countermeasure by mounting an oxygen sensor just downstream in a fuel electrode and a flammable gas sensor just downstream in an oxidizing agent electrode.

**CONSTITUTION:** Hydrogen gas enters a fuel electrode through a valve 9 and exhausted from a valve 7. Air is mixed with carbon dioxide through a valve 10 and enters an oxidizing agent electrode 2 and exhausted from a valve 8. When the hydrogen gas leaks to the oxidizing agent electrode 2 from the fuel electrode 1 through an electrolyte plate 3, a flammable gas sensor 5 mounted just downstream in the electrode 2 senses the hydrogen gas and a signal is sent to a controller 6. When the mixed gas of air and carbon dioxide gas leaks to the fuel electrode 1 from the oxidizing agent electrode 2 through the electrolyte plate 3, an oxygen sensor 4 mounted downstream in the fuel electrode senses the oxygen and a signal is sent to the controller 6. The controller 6 sends a signal to an alarm 19, and sends a signal to valves 7 and 8 to operate them.



⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-279071

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

H 01 M 8/04

識別記号

庁内整理番号

Z-7623-5H

H-7623-5H

⑯ 公開 昭和61年(1986)12月9日

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑰ 発明の名称 燃料電池

⑱ 特 願 昭60-120489

⑲ 出 願 昭60(1985)6月5日

⑳ 発 明 者	三 次	浩 一	日 立 市 久 慈 町 4026 番 地	株 式 会 社 日 立 製 作 所 日 立 研 究 所 内
㉑ 発 明 者	岡 田	秀 夫	日 立 市 久 慈 町 4026 番 地	株 式 会 社 日 立 製 作 所 日 立 研 究 所 内
㉒ 発 明 者	岩 瀬	嘉 男	日 立 市 久 慈 町 4026 番 地	株 式 会 社 日 立 製 作 所 日 立 研 究 所 内
㉓ 発 明 者	竹 内	将 人	日 立 市 久 慈 町 4026 番 地	株 式 会 社 日 立 製 作 所 日 立 研 究 所 内
㉔ 発 明 者	田 村	弘 毅	日 立 市 久 慈 町 4026 番 地	株 式 会 社 日 立 製 作 所 日 立 研 究 所 内
㉕ 出 願 人	株 式 会 社 日 立 製 作 所			東 京 都 千 代 田 区 神 田 駿 河 台 4 丁 目 6 番 地
㉖ 代 理 人	弁 理 士 小 川 勝 男			外 2 名

明 細 書

発明の名称 燃料電池

特許請求の範囲

1. 相対向する燃料極および酸化剤極で電解質板を挟持してなる単位電池をセパレータを介して複数個積層して構成された電池スタックと、

前記燃料極へ燃料を供給し、かつ排ガスを排出する配管系と、

前記酸化剤へ可燃性ガスを供給し、かつ排ガスを排出する配管系とを備えてなる燃料電池において、前記燃料極の後段に排ガス中の酸素を検出する酸素検知器を設け、かつ前記酸化剤極の後段に排ガス中の可燃性ガスを検出する可燃性ガス検知器が設けられていることを特徴とする燃料電池。

2. 上記酸素検知器及び可燃性ガス検知器からの信号により、燃料極と酸化剤極との間のガスの極間差圧を制御する制御器を設けて成る特許請求の範囲第1項記載の燃料電池。

3. 極間差圧制御が不可能となつた場合、燃料極及び酸化剤極への燃料及び酸化剤の供給を停止し、

炭酸ガス含有ガスを供給するよう構成した特許請求の範囲第1項又は第2項記載の燃料電池。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は燃料電池に係り、特に燃料電池におけるガスクロスオーバー現象の検知及びその対処に関するものである。

〔発明の背景〕

燃料電池は、「外部から連続的に供給される燃料と酸化剤を電気化学的に反応させることにより、直接電気エネルギーに変換する発電装置」であり、従来の発電方式のようにエネルギーの機械的変換過程がないため、高いエネルギー変換効率を得られる。

また、作動温度が低く、かつ静止型発電装置であるために、他の発電方式に較べて、公害汚染、騒音規制に制約されることがなく、環境調和性が良く、立地条件の面で有利であるなどの利点を有する。

しかしその反面、燃料ガスが、電解質板を通り

酸化剤極側へ抜け出してしまつたり、あるいは酸化剤ガスが電解質板を通り燃料極側へ抜け出してしまふといふたいわゆるガスクロスオーバー現象が発生する。これによつて、急激な燃焼反応が起こり、爆発の危険性が生じたり、あるいはそれに伴ない電池内部で局部加熱が起こり、電池を焼損するおそれがあつた。また、それらの結果、電池性能が急激に低下してしまふという欠点も有していた。

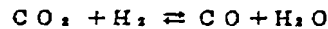
そこで、従来からクロスオーバー現象の早期検知、対処方等について様々な検討がなされ、例えば特開昭58-87770や、特開昭58-94767などでその例が開示されている。

これらの従来例によれば、クロスオーバー現象の発生を酸化剤排出路の途中に設けられた二酸化炭素濃度計により検知する構成となつており、その原理は、次のようである。

「燃料電池の燃料としては、一般に石油から水蒸気改質等のプロセスを経て得られたガスが用いられており、その組成は、水素80%に対して二

酸化炭素20%程度のものである。このため、クロスオーバーの発生により燃料が電解液マトリックスを突き抜けて酸化剤流路中に入つた場合、二酸化炭素は酸化剤と反応しないため、酸化剤流路中の二酸化炭素濃度が増加する。従つて、酸化剤流路から酸化剤を排出する酸化剤排出路中の二酸化炭素の濃度を二酸化炭素濃度計で測定することにより、クロスオーバーの程度を判定することができる。」となつてゐる。

しかし、この方式においては、酸化剤流路中には二酸化炭素濃度計が入つてゐるが、燃料流路中には二酸化炭素濃度計が入つてゐないので酸化剤極側から燃料極側へガスが漏れ出し、クロスオーバーが発生した場合、これを検知できない構成となつてゐる。また、そもそも燃料ガス中には水素と炭酸ガスが共存するので次式のシフト反応が起こる。



この反応により電池の運転条件、特に温度の変化に伴い二酸化炭素の濃度は変化してしまふ。

従つて、一般に二酸化炭素濃度の基準値を設定するのは、非常に難しい。さらに、燃料ガス中の二酸化炭素濃度というのは、第2図に示すように、水蒸気改質反応装置の運転条件、特に反応温度、反応圧力によつても大きく変化し、その他にも、原料炭化水素1g原子当りの水蒸気のモル比、すなわちS/Cによつても若干変化するので、二酸化炭素濃度の基準値を設定するのは難しい。

もし、燃料ガス中の二酸化炭素濃度の基準値がある一定値として燃料電池を運転し、実際の二酸化炭素濃度が変化した場合、特に、二酸化炭素濃度がその値より小さい側に变化した場合に、クロスオーバーが発生したら、その一定値までの二酸化炭素の濃度の増加は、クロスオーバーと判定されずにそのまま電池の運転が継続されることになる。従つて、クロスオーバーの早期検出がなされず、燃料電池システムが、非常に危険な状態にさらされてしまふ虞れがあつた。

#### 〔発明の目的〕

本発明の目的は、燃料電池の異常現象であるガ

スクロスオーバーを早期に検出し、それらに正確に対応した対処策を迅速に行うのに好適な燃料電池を提供することにある。

#### 〔発明の概要〕

本発明者らは、燃料電池の性能向上と長期安定性について検討を行つてきたところ、やはり、電池性能を著しく低下させてしまふガスクロスオーバー現象を早期に発見し、正確な対処を迅速に行うことが、電池性能と長期安定性に非常に重要であることがわかつた。

ガスクロスオーバー現象というのは、燃料ガス、すなわち水素含有ガスが、電解質板を通り抜け酸化剤極側へ漏れ出してしまつたり、あるいは、酸化剤ガス、すなわち酸素含有ガスが電解質板を通り抜け、燃料極側へ漏れ出してしまふ現象である。

そこで、燃料極の直後に酸素検知器を取り付け、さらに、酸化剤極の直後に、可燃性ガス検知器を取り付け、各々を監視していれば、燃料極側から酸化剤極側へガスがクロスオーバーしても、また酸化剤極側から燃料極側へガスがクロスオーバー

しても、これを迅速にかつ直接的に検知できると考察した。

本発明は係る知見によりなされたものであり、その構成は相対向する燃料極および酸化剤極で電解質板を挟持してなる単位電池をセパレータを介して複数個積層して構成された電池スタックと、

前記燃料極へ燃料を供給し、かつ排ガスを排出する配管系と、

前記酸化剤へ可燃性ガスを供給し、かつ排ガスを排出する配管系とを備えてなる燃料電池において、前記燃料極の後段に排ガス中の酸素を検出する酸素検知器を設け、かつ前記酸化剤極の後段に排ガス中の可燃性ガスを検出する可燃性ガス検知器が設けられていることを特徴とする燃料電池である。

上記本発明の構成において、燃料極あるいは、酸化剤極の後段に設ける検知器の位置は、両極の直後が望ましい。これは、ガスクロスオーバーを迅速に検知するためであり、検知器の取り付け場所が、燃料極あるいは酸化剤極から遠くなるにつ

れて、その分クロスオーバーの検知も遅れ、その間に、クロスオーバーがさらに激化する可能性があるからである。

なお、クロスオーバー時の各電極における水の生成は僅かであり、クロスオーバーしたガスは必ず検知できることが実験的に証明されている。

前記各検知器で、クロスオーバーが検知されると、その信号を燃料極と酸化剤極との間のガスの極間差圧を制御する差圧制御器へ送り、この制御器により、クロスオーバーがなくなるように、燃料ガス圧あるいは酸化剤ガス圧を調整する。つまり、クロスオーバーは、燃料ガス圧が酸化剤ガス圧よりも高いか、あるいは、酸化剤ガス圧が燃料ガス圧よりも高いからガス圧の高い方から低い方へと流れ出すことにより起こるので、それぞれのガス圧が平衡になるように各々のガス圧を調整するのである。

しかし、ガスクロスオーバーの程度によつては、極間差圧制御ができない状態に陥る場合もある。

そのときは、燃料極、酸化剤極への燃料ガス、

酸化剤ガスの供給を停止し、炭酸ガス含有ガス（例えば水蒸気改質反応装置の排ガス等）を供給することにより、クロスオーバーの増大を防ぎ、燃料電池システムの安全を確保する。

#### 〔発明の実施例〕

次に、本発明の実施例を図面を用いて詳細に説明する。

第1図は本発明の一実施例のうち、基本的なシステムを示したものである。

このシステムは、燃料電池本体、燃料及び酸化剤ガス配管系、酸素及び可燃性ガス検知器及び制御器から構成されている。

正常状態では、燃料である水素ガスは、バルブ9を通り燃料極1へ入り、バルブ7より排出され、空気は、バルブ10を通り炭酸ガスと混合し酸化剤極2へ入り、バルブ8より排出されている。

燃料極1と酸化剤極2との間の極間差圧制御は、制御器6からバルブ7及びバルブ8へ信号を送り、これらのバルブ7、8で燃料ガス圧及び酸化剤ガス圧を調整し、両ガス圧の圧力差をなくすことに

より行われている。

この状態で、水素ガスが燃料極1から電解質板3を通り抜け酸化剤極2へ流れ出す。いわゆるクロスオーバー現象が発生すると、酸化剤極の直後にある可燃性ガス検知器5が水素ガスを検知し、制御器6へ信号を送るよう構成されている。

そして、可燃性ガス検知器5から信号を受けた制御器6は、先ず警報器19へ信号を送り警報を鳴らし、次いでバルブ7及びバルブ8へ信号を送り、クロスオーバーしてきた水素ガスのガス圧をバルブ7により低くし、さらにバルブ8により空気と炭酸ガスの混合ガスのガス圧を高くし、総合的に若干空気と炭酸ガスの混合ガスの圧力の方を高くすることにより、クロスオーバーの解消を図る。

また、空気と炭酸ガスの混合ガスが酸化剤極2から電解質板3を通り抜け燃料極1へ流れ出してクロスオーバーが発生した場合も同様に、燃料極1の後段にある酸素検知器4により酸素が検知され、制御器6へ信号を送る。

信号が送られてきた制御器6は、先ず、警報器19へ信号を送り警報を鳴らし、次いでバルブ7及びバルブ8へ信号を送る。今度は、クロスオーバーしてきたガスが空気と炭酸ガスの混合ガスであるので、バルブ8により空気と炭酸ガスの混合ガスのガス圧を低くし、さらにバルブ7により水素ガスのガス圧を高くし、総合的に若干水素ガス圧の方を高くすることにより、クロスオーバーの解消を図る。

しかし、ガスクロスオーバーの程度によつては、ガス圧の調節だけでは、ガスクロスオーバーが解消しない場合もある。

この場合、電池が非常に危険な状態となるので、即座に制御器6からバルブ9及びバルブ10へ信号を送り、バルブ9及びバルブ10を閉じ、まず水素と空気の供給を停止する。

次いで、制御器6からバルブ11へ信号を送り、バルブ11を開き、炭酸ガスのみを燃料極1及び酸化剤極2へ供給することにより、ガスクロスオーバーの増大を防ぎ、燃料電池システムの安全を

器16へ入り、ここから排出される。

また、水は、熱交換器15を通ることにより水蒸気となり、原燃料であるLNGと共に、再び水蒸気改質反応装置14へ入る。

この動作が継続される限り、燃料電池は発電し続け、得られた直流電圧は、インバータ18により交流電圧に交換される。

次に、本システム中での本発明の動作を説明する。

上記正常状態において、燃料極1と酸化剤極2との間の極間差圧制御は、制御器6からバルブ7及びバルブ8へ信号を送り、これらのバルブで、水素ガスのガス圧と、空気と炭酸ガスの混合ガスのガス圧との圧力差をなくすことにより行われている。

この状態において、水素が燃料極1から電解質板3を通り抜け酸化剤極2へ漏れだしたり、あるいは、空気と炭酸ガスの混合ガスが酸化剤極2から電解質板3を通り抜け燃料極1へと漏れだす、いわゆるガスクロスオーバー現象が発生すると、

確保する。

次に、本発明を実際の燃料電池発電システムに組み込んだ例を第3図に示す。

本システムは、燃料電池本体、配管系、酸素及び可燃性ガス検知器、水蒸気改質反応装置、制御器及びインバータから構成されている。

原燃料はLNGで、水蒸気改質反応により燃料である水素を得ている。

先ず、正常状態における本システムの動作を説明する。

原燃料であるLNGと水蒸気とを水蒸気改質反応装置14へ流入し、燃料である水素を生成させる。生成された水素は、熱交換器15を通り、バルブ9を通つて燃料極1へ入り、バルブ7を通じて、再び水蒸気改質反応装置14へ戻り、ここで空気と反応して燃焼し、排ガスとなる。

この排ガスは、冷却器17により炭酸ガスと水に分離される。このうち炭酸ガスは、バルブ10を通つてきた空気と混合し、熱交換器16を通り酸化剤極2に入り、バルブ8を通つて再び熱交換

燃料極1の後段にある酸素検知器4が酸素を、あるいは酸化剤極2の後段にある水素検知器5が水素を検知し、制御器6へ信号を送る。

信号が送られてきた制御器6は、先ず警報器19へ信号を送り警報を鳴らし、次にバルブ7及びバルブ8へ信号を送り、これらのバルブ7、8を操作し、電解質板を通り抜けてきた、いわゆるクロスオーバーしてきたガスのガス圧より他のガスのガス圧を若干高くすることによりクロスオーバーの解消を図る。

しかし、ガス圧を制御してやるだけでは、クロスオーバーが解消しない場合もある。

この場合、燃料電池システムが非常に危険な状態となるので、即座に制御器6からバルブ9及びバルブ10へ信号を送り、これらのバルブを閉じて、まず水素と空気の供給を停止する。

次にバルブ12へ信号を送り、バルブ12を開き、行き場所のなくなつた水素を水蒸気改質反応装置14へ戻してやる。

さらにバルブ11へ信号を送り、バルブ11を

開き、燃料極1へも炭酸ガスを流入させるようにする。

最後に、バルブ7及びバルブ13へ信号を送り、バルブ7を閉じ、バルブ13を開くことにより、燃料極1を通つた炭酸ガスをバルブ13から排出するようにする。

以上の動作により、燃料極1にも酸化剤極2にも炭酸ガスのみが流入することから、クロスオーバーを阻止でき、燃料電池システムの安全を確保することができる。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、燃料電池の性能を著しく低下させてしまうガスクロスオーバー現象を早期に発見することができ、かつ、迅速にそれを解消する処置をとることができるので、燃料電池の性能を長期間安定して良好に維持することができるという効果を有する。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の基本的構成を示す図、第2図は、反応温度と燃料ガス中の二酸化炭素濃度と

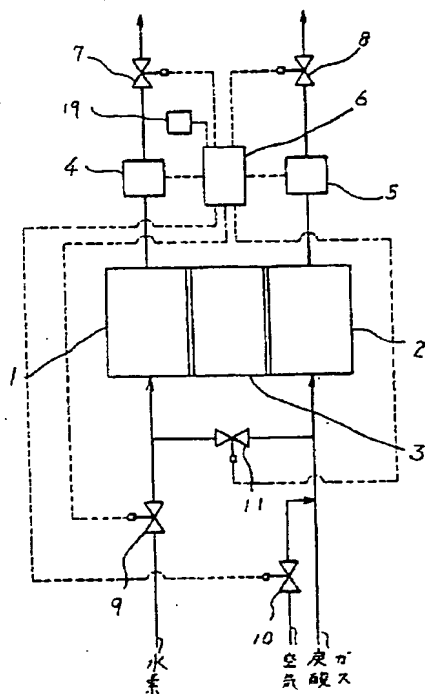
の関係を示す図、第3図は、本発明を実際の燃料電池発電装置に組み込んだときの動作を示す説明図である。

1…燃料極、2…酸化剤極、3…電解質板、4…酸化検知器、5…可燃性ガス検知器、6…制御器、7, 8, 9, 10, 11, 12, 13…バルブ、14…水蒸気改質反応装置、15, 16…熱交換器、17…冷却器、18…インバータ、19…警報器。

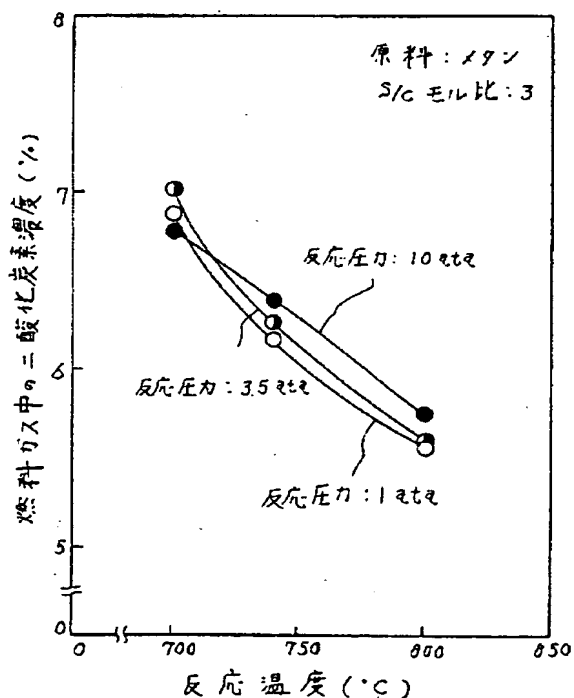
代理人 弁理士 小川勝男



第1図



第2図



第 3 図

